

BEST AVAILABLE COPY

2/19/3

003695559

WPI Acc No: 1983-55541K/ 198323

XRAM Acc No: C83-054083

XRFX Acc No: N83-099966

Alkyl-aromatic polyimide(s) prodn. - by polycondensation of
tetracarboxylic acid dianhydride and silylated aliphatic diamine

Patent Assignee: ALEKSEEVA S G (ALEK-I)

Inventor: VINOGRADOV S V; VYGODSKII Y A S

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-----------|------|----------|-------------|------|------|----------|
| SU 790725 | B | 19830209 | | | | 198323 B |

Priority Applications (No Type Date): SU 2804848 A 19790727

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|--------|----------|--------------|
| SU 790725 | B | 3 | | |

Abstract (Basic): SU 790725 B

Alkylaromatic-polyimides with an increased mol mass and regulated micro-structure are synthesised by two-stage polycondensation of tetracarboxylic dianhydride with silylated aliphatic diamines (II) in an equimolar relation. These polymers when pressed or cast under pressure produce strong rpds. which retain their high electrical and mechanical properties under high temp. conditions. They are used in the electrical and radiotechnical industries. An example of (II) is N,N-bis-(trimethyl-silyl)- hexamethylene- diamine.

Homogenous and mixed alkylaromatic polyimides are prepd. in two stages: first, at 0-25 deg. C tetracarboxylic- dianhydride is added to a soln. of silylated diamine and another diamine dissolved in dimethyl-formamide, dimethyl-acetamide; N-methyl-pyrrolidone; hexamethyl-phospho-triamide or another solvent. As the polyamido acid is formed in the soln. it is cyclicised by the action, at 20-100 deg. C. of a mixt. of carboxylic acid anhydride or chloranhydride and bases e.g. amines, alkali metal formates or acetates or silazones or mixts. of tri:alkyl-halide-silanes of tertiary amines. Bul.3/23.1.83. (3pp)

Title Terms: ALKYL; AROMATIC; POLYIMIDE; PRODUCE; POLYCONDENSATION; TETRA; CARBOXYLIC; ACID; DI; ANHYDRIDE; SILYLATED; ALIPHATIC; DI; AMINE

Derwent Class: A26; X12

International Patent Class (Additional): C08G-073/10

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-J01; A06-A00A

Manual Codes (EPI/S-X): X12-E02B

Plasdoc Codes (KS): 0004 0016 0020 0034 0038 0202 0204 0205 0224 0040 0043
0046 0049 0052 0226 0230 1285 1479 1485 1487 1727 2043 2064 2152 2155
2172 2318 2441 2459 2545 2548 2585 2600 2629 2669 2737

Polymer Fragment Codes (PF):

001 013 02& 038 04& 05- 06- 09& 09- 10& 10- 106 141 15& 151 16& 163 168
17& 206 208 228 229 262 27- 273 293 316 331 344 346 355 357 431 44&
456 476 504 506 541 551 567 575 583 589 623 627 684 687 689 725

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 790725

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 27.07.79. (21) 2804848/23-05

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

Опубликовано 23.01.83. Бюллетень № 3

Дата опубликования описания 09.02.83

(51) М. Кл.³

С 08G 73/10

(53) УДК 678.
.675(088.8)

(72) Авторы
изобретения

С.Г.Алексеева, С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, В.Д.Воробьев,
Р.Д.Кацарава, Е.И.Кисунько, В.В.Коршак, И.Я.Слоним,
П.М.Танунина и Я.Г.Урман

(71) Заявитель

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ
ПОЛИИМИДОВ

Изобретение относится к области синтеза полиимидов, а именно, к синтезу алкилароматических полиимидов. Эти полимеры перерабатываются прессованием, литьем под давлением и другими способами и дают прочные изделия, сохраняющие высокие механические и электрические характеристики в условиях высоких температур. Полимеры находят применение в электро- и радиотехнической промышленности.

Известен способ получения алкилароматических полиимидов [1] реакцией диангидридов 3,3', 4,4' - дифенилоксид-тетракарбонной, 3,3', 4,4' - дифенил-сульфонтетракарбонной, пиромеллитовой и других тетракарбонных кислот в диаминов, таких как гексаметилендиамин, октаметилендиамин, декаметилендиамин, ксиленидиамин, 9,9 бис-(4-аминофенил)-флуорен и других, одностадийной высокотемпературной поликонденсацией. Следует, однако, отметить, что при по-

лучении полиимидов этим способом из-за происходящих при высоких температурах обменных реакций между аминогруппами и имидными циклами затруднено регулирование микроструктуры сополимеров, т. е. практически исключается создание блоксополиимидов.

Известен также способ получения алкилароматических полиимидов [2] на основе диангидридов тетракарбонных кислот и алифатических диаминов, таких как гексаметилендиамин, октаметилендиамин и других, двухстадийной поликонденсацией через промежуточное образование полиамидокислоты с ее последующей термической или химической циклизацией. Недостатком этого способа является то, что полиимиды, полученные таким образом, имеют низкую молекулярную массу, что обусловлено побочной реакцией солеобразования между аминами и карбоксильными группами полиамидокислот. Из-за низкой молекулярной мас-

ВСТАВКА
ОБЪЕКТ

сы такие полиимиды характеризуются недостаточным уровнем прочности и термических свойств.

Целью данного изобретения является увеличение молекулярной массы полиимидов и регулирование микроструктуры конечного продукта.

Это достигается тем, что в реакции поликонденсации диангирида тетракарбоновой кислоты используется силилированный алифатический диамин при эквимолярном соотношении исходных веществ.

В качестве силилированных алифатических диаминов применяют N, N' -бис(триметилсилил)-гексаметилендиамин, N, N' -бис(триметилсилил)-октаметилендиамин, N, N' -бис(триметилсилил)-декаметилендиамин, N, N' -бис(триметилсилил)-дс-лизин, N, N' -бис(триметилсилил)- α' -лизин, N, N' -бис(триметилсилил)- α -цистин и др.

Гомо- и смешанные алкилароматические полиимиды получают в две стадии путем прибавления при температуре 0–25°С диангирида тетракарбоновой кислоты к раствору силилированного диамина и другого диамина в диметилформамиде, диметилацетамиде, N -метилпирролидоне, гексаметилофосфотриамиде и других растворителях с циклизацией образовавшейся полиамидокислоты, без ее предварительного выделения, при температуре 20–100°С в растворе под действием смеси ангидридов или хлорангидридов карбоновых кислот и оснований, например, третичных аминов, форматов или ацетатов щелочных металлов, а также силизавов, смесей триалкилгалонидосилазов, третичных аминов.

Пример 1. К раствору 1,59 г (0,005 моля) этилового эфира N^{α}, N^{ϵ} -бис(триметилсилил)-дс-лизина в гексаметилофосфотриамиде при постоянном перемешивании добавляют 1,09 г (0,005 моля) пиромеллитового диангирида в твердом виде. Перемешивание продолжают в течение 6 ч. К образовавшемуся густому раствору добавляют 1,58 г (0,05 моля) пиридина и 2,04 г (0,02 моля) уксусного ангидрида и нагревают при 150°С в течение 1 ч. Реакционный раствор охлаждают до комнатной температуры и выливают в воду. Выпавший полимер отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат. Выход 94% $\eta_{\text{пр}} = 0,67$ дл/г (в ГМФА, $c = 0,5$ г/дл, $t = 25^{\circ}\text{C}$).

Пример 2. Синтез полимера осуществляют аналогично методике, приве-

денной в примере 1, с той разницей, что вместо этилового эфира N^{α}, N^{ϵ} -бис(триметилсилил)-дс-лизина используют этиловый эфир N^{α}, N^{ϵ} -бис(триметилсилил)- α' -лизина. Выход 95%. $\eta_{\text{пр}} = 0,72$ дл/г в ГМФА, $c = 0,5$ г/дл, $t = 25^{\circ}\text{C}$.

Пример 3. Синтез полимера осуществляют аналогично методике, приведенной в примере 1, с той разницей, что вместо этилового эфира N^{α}, N^{ϵ} -бис(триметилсилил)-дс-лизина используют диэтиловый эфир N, N' -бис(триметилсилил)- α -цистина. Выход полимера 95%, $\eta_{\text{пр}} = 0,68$ дл/г в ГМФА, $c = 0,5$ г/дл, $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Пример 4. При постоянном перемешивании в 10,2 г N -метилпирролидона растворяют 0,87 г (0,0025 моля) 9,96-бис(4-аминофенил)-флуорена и 0,65 г (0,0025 моля) N, N' -бис(триметилсилил)-гексаметилендиамина. В полученный раствор при $t = +5^{\circ}\text{C}$ вводят 1,55 г (0,005 моля) диангирида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты. При этой температуре перемешивают реакционную смесь до полного растворения диангирида. Перемешивание продолжают 5 ч при комнатной температуре. К образовавшемуся густому раствору добавляют 2,04 г уксусного ангидрида и 1,36 г пиридина. Реакционный раствор перемешивают при комнатной температуре в течение 10 ч и осаждают в воду. Выпавший полимер отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат. Выход полимера количественный. $\eta_{\text{лог}} = 0,62$ дл/г в тетрагидроэтане, $c = 0,5$ г/дл, $t = 25^{\circ}\text{C}$. По данным ЯМР ^{13}C -спектроскопии полученный сополимер имеет блочное строение.

Полученное изобретение позволяет путем использования силилированного алифатического диамина исключить побочную реакцию солеобразования, регулировать микроструктуру смешанных полиимидов, т. е. дает возможность получать блок-ополиимиды и соответствующие статистические сополиимиды, что позволяет целенаправленно регулировать их тепло- и термостойкость, а также растворимость полимеров и обеспечивает получение высокомолекулярных полиимидов $\eta_{\text{лог}} = 0,6-1,0$ дл/г (при $t = 25^{\circ}\text{C}$ и $c = 0,5$ г/дл), в то время как для полимеров, синтезированных с использованием несилилированных диаминов $\eta_{\text{лог}}$ не превышает 0,2–0,3 дл/г.

5

790725

6

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения алкилароматических полиамидов полноконденсацией диангидрида тетракарбоновой кислоты и алифатического диамина, отличающийся тем, что, с целью увеличения молекулярной массы и регулирования микроструктуры конечного продукта, в качестве алифатического

диамина используют силлированный алифатический диамин.

Источники информации,

- принятые во внимание при экспертизе
1. Авторское свидетельство СССР № 565045, кл. С 08 G 73/10, 1977.
 2. Английский патент № 898651, кл. С 3 R , опублик. 1962 (прототип).

Составитель Л. Платонова

Редактор Е. Зубнегова

Техред Т. Маточка

Корректор У. Пономаренко

Заказ 10778/7

Тираж 492

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)